

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-160331

(43)Date of publication of application : 19.12.1979

(51)Int.Cl.

C07C 63/26

C07C 51/42

(21)Application number : 53-068260

(71)Applicant : JGC CORP

ORIENT KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 08.06.1978

(72)Inventor : TSUCHIYA FUJIO

YAMAMOTO KENZO

YAMAGUCHI KATSUMASA

OKANOE AKIO

(54) DRYING OF TEREPHTHALIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To dry terephthalic acid in a steady state efficiently with saving energy, by the use of a dryer comprising a separator or relatively large volume connected to a heating tube of relatively small diameter under critical conditions not to cause clogging of the tube.

CONSTITUTION: Acetic or water or both are removed from a slurry comprising terephthalic and acetic acids, and/or water to give dry terephthalic acid (TA). The slurry is fed to the heating tube 3 of relatively small diameter and converted into a mixture of solids and gases, which is released to the separator 7 to separate the solids from the gases. Acetic acid or water or both are removed to give dry powdery terephthalic acid. The TA content in the slurry is kept below the value determined by the formula: $C = (2.5\theta 0.4 + 66)\alpha + (3.2\theta 0.35 + 74(1-\alpha))$ [θ is the inlet 4 temperature of the heating tube; α is the water content of the slurry medium, $(1-\alpha)$ is the acetic acid fraction].

EFFECT: Slurries with a high concentration can be dried.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—160331

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)12月19日

C 07 C 63/26

16 C 61

7457—4H

C 07 C 51/42

16 C 619

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭テレフタル酸の乾燥方法

⑮特 願 昭53—68260

⑯出 願 昭53(1978)6月8日

⑰発 明 者 土屋富士雄
横浜市戸塚区深谷町1252番地
ドリームハイツ2—105

同 山本研三
横浜市緑区つゝじが丘35

同 山口克誠
横浜市戸塚区俣野町1403番地

ドリームハイツ11—308

⑱発 明 者 岡上明雄
横浜市緑区たちばな台2—2—
20 C—304

⑲出 願 人 日揮株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2
番1号

同 オリエント化学工業株式会社
大阪市旭区新森1丁目7番14号

⑳代 理 人 弁理士 須賀総夫

明 細 書

1 発明の名称

テレフタル酸の乾燥方法

2 特許請求の範囲

- (1) テレフタル酸ならびに酢酸および(または)水から成るスラリーから酢酸および(または)水を除いて乾燥したテレフタル酸を得る方法であつて、比較的大容積の分離槽に開口する比較的小径の管状加熱管に前記スラリーを送給し、加熱管内においてスラリーを固体と気体との混合物に変え、この混合物を前記分離槽内に放出して固体と気体とを分離することによつて酢酸および(または)水を除いてテレフタル酸を乾燥した粉末状で得ることから成り、その際スラリー中のテレフタル酸含有量が次式で決定される値未満となる操作条件を用いることを特徴とする方法。

$$C = (2.5 \theta^{0.4} + 6.6) \alpha + (3.2 \theta^{0.3} + 7.4) (1 - \alpha)$$

(式中の符号はそれぞれ下記の意義を有する。

C : スラリー中のテレフタル酸含有量(重量%)

θ : 加熱管のスラリー入口付近における温度(℃)

α : スラリーの媒体中の水分率(モル)

$1 - \alpha$: スラリーの媒体中の酢酸分率(モル)

- (2) 分離槽内を常圧より低い圧力で操作する特許請求の範囲第(1)項のテレフタル酸の乾燥方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、テレフタル酸ならびに酢酸および(または)水から成るスラリーから酢酸および(または)水を除いて、乾燥したテレフタル酸を得る方法に関する。

テレフタル酸の工業的製法としては、パラキシレンを原料とし、コバルトやマンガンのような重金属の塩を触媒として用い、酢酸のような低級脂肪酸を溶媒として液相で分子状酸素により酸化するプロセスが一般的である。

この製法においても、反応条件を異にしたいくつかのタイプが実施されており、必要に応じて製造工程のあとに精製工程を設け水浴媒中で水素化精製を行なつて所定の純度のテレフタル酸を得る場合もあるし、また、高い純度を要求されなければ精製工程を経ることなく直ちに製品を得ている実施もある。

いずれにせよテレフタル酸の工業的製造においては、テレフタル酸を、溶媒として用いた酢酸および（または）水から分離し、乾燥した粉末状物質としてとり出す工程が不可欠である。

従来、テレフタル酸を乾燥するためには、遠心分離機による脱液後、回転乾燥機内で窒素のような非凝縮性ガスの気流中で、スチームなどで加熱して乾燥する方法がとられて来た。この方法によれば、乾燥後のテレフタル酸中の残液量を0.1重量%程度にすることができる。

ところが、この乾燥法は加熱温度における酢酸や水の蒸気圧を利用するものなので乾燥速度が低く、従つて乾燥機内の滞留時間が長く、かかり、装

置が大型となること、加熱媒体（スチーム）の通る管の壁にテレフタル酸が固着して伝熱効果が減殺されること、そのためメンテナンスが面倒になること、など多くの問題がある。また、乾燥用の窒素などのガスのリサイクルシステムが必要であり、リサイクル用プロパーのほか、同伴するテレフタル酸を回収するためのスクラバーやガス加熱用の熱交換器などの付帯設備を要する。操作上も、回転乾燥機へのスクリーフィーダーによるスラリー供給を円滑にするには遠心分離機による脱液率を一定に保持する必要がある。（残液率が変動すると供給されるテレフタル酸がスクリーフィーダー中で団塊状になり、抵抗が増大して移送が不能となり、装置の運転停止を余儀なくされることもある。）さらに、回転乾燥機のシールには限界があり、乾燥用ガスの洩れは避けられない。

本発明はテレフタル酸の乾燥に関する上述の諸問題を解決すべくなされたものであつて、回転乾燥機を使用しない新規な乾燥方法を提供することをその目的とする。

本発明のテレフタル酸の乾燥方法は、テレフタル酸ならびに酢酸および（または）水から成るスラリーを、比較的大容積の分離槽に開口する比較的小径の管状加熱管に送給し、加熱管内においてスラリーを固体と気体との混合物に変え、この混合物を前記分離槽内に放出して固体と気体とを分離することによつて酢酸および（または）水を除いてテレフタル酸を乾燥した粉末状で得ることから成り、その際スラリー中のテレフタル酸含有量が次式で決定される値未満となる操作条件を用いることを特徴としている。

$$C = (2.5 \theta^{0.4} + 6.6) \alpha + (3.2 \theta^{0.3} + 7.4) (1 - \alpha)$$

式中の符号はそれぞれ下記の意義を有する。

C : スラリー中のテレフタル酸含有量（重量%）

θ : 加熱管のスラリー入口付近における温度（℃）

α : スラリーの媒体中の水分率（モル）

$1 - \alpha$: スラリーの媒体中の酢酸分率（モル）
さきに本発明者らは、パラキシレンの液相酸化

によるテレフタル酸製造の反応液からテレフタル酸を採取した母液の処理に当つて、従来用いられて来た薄膜蒸発装置に代えて、比較的大容積の分離槽とそれに開口する比較的小径の加熱管を本質的な構成部分として有する乾燥装置を用いると好結果が得られることを見出して、すでに提案した。（特願昭52-141737号）

今回、同様な蒸発分離装置を、前記反応液の遠心分離によつて採取したテレフタル酸の乾燥に使用することを研究し、それが可能なことを確認し、かつ加熱管の閉塞を起さずに操作を続け得る臨界的な条件を見出して本発明を完成したものである。

加熱管内に高濃度のスラリーを送給して媒体を蒸発させるときは必然的に管の閉塞が起ると予想されていたので、本発明はそれ自体が驚くべき発見である。

本発明を図面を参照して説明すれば、スラリータンク1内のスラリーは、スラリーポンプ2によつて、加熱管3内に送り込まれ、入口端4に達して外側からスチーム（100℃以上の加熱の場合）

や温水（100℃以下の加熱）5あるいは電熱と
いつた手段により加熱され、管内を進むにつれ酢
酸および（または）水は蒸発して固-気二相から
成る激しく流動する混合物となる。加熱管3の出
口端6は分離槽7に開口しており、そこから放出
された混合物は固体と気体とに分離する。気相は
コンデンサー8に進んで冷却水9により冷却され
凝縮し、凝縮液受槽10に入る。固相すなわちテ
レフタル酸は乾燥粉末として分離槽にたまるから、
底部のバルブ11を通して連続的または回分的に
とり出す。分離槽7は気相がそこで凝縮しないよ
う、ジャケット12により保温してある。

分離槽7は真空ライン13とつないで、減圧下
に操作することが好ましい。減圧の程度は任意で
あるが、後述する理由で、分離槽内の圧力が600
mm Hg またはそれ以下であるのが、とくに有効で
ある。

テレフタル酸ならびに酢酸および（または）水
の系は、固形分含有量70重量%程度まではスラ
リーとして、通常の手法で取扱うことができ、ス

酸含有量が低い場合には、加熱管内において、ス
ラリー媒体およびその蒸発によつて生じたガスの
量がテレフタル酸固体に対して比較的多量である
ため、テレフタル酸の粉末を流動させつつ押し流
す作用が十分であつて、管の閉塞なしに安定な操
作を続け得ることは、容易に理解されるとおりで
ある。しかし、蒸発させるべき媒体の量が多いこ
とは、加熱管から与えるべき熱量がそれだけ多く
なり、装置の処理量は低くなることを意味するから、
運転経済上好ましくないことも当然である。
（この観点からは、本発明方法を適用するスラ
リー中のテレフタル酸含有量は、50重量%以上に
すべきである。）

一方、スラリー中のテレフタル酸含有量が多い
場合には、上記と逆に媒体およびそのガスがテレ
フタル酸粉末を押し流す力が弱いから、条件によ
つて加熱管の閉塞が起ることも理解されよう。工
業的実施にとつては、閉塞のおそれのない範囲で
可能な限り高濃度のスラリーを処理することが、
装置の能力を最大限に利用しエネルギー収支を有

ラリーポンプによる圧送が可能である。75%前
後がスラリーとして取扱える限界であつて、80
%に達すると流動性を失ない、もはやスラリーと
いうよりは湿潤固体とよぶべきである。しかし本
発明においては、80~90%あるいはそれ以上
の高濃度のものも処理できる。そこで本明細書で
は、この方法に従つて乾燥できる限り外觀の如何
にかかわらず、便宜上一括して「スラリー」と称
する。

スラリーポンプによる圧送が困難な高濃度スラ
リーの移送には、第1図においてホッパー14か
ら、窒素ガスやスチームのようなガス15の力で
圧入することによつて、加熱管内へ送給すること
ができる。このガスの圧力は分離槽の圧力に加え
ること1kg/cm²程度で十分である。前述したよう
に分離槽内を減圧にして操作すれば高濃度スラ
リーの送給が容易になり、ガス圧による圧入が不要
となることもある。

加熱管-分離槽の組合せを用いる蒸発乾燥にお
いて、処理の対象とするスラリー中のテレフタル

利にする上で好ましい。

本発明者らは、加熱管の閉塞に影響を与えると
予想された諸因子について追求した結果、加熱管
のスラリー入口付近における温度、スラリー媒体の
組成およびスラリー濃度が重要であることを知り、
さらにこれら因子の見かけ上の関係について研究
した結果、前記した式で表現される関係が成立す
ることを見出したのである。分離槽の圧力も多少
の関連をもつことが知られたが、600mm Hg 以
下の減圧にした場合には、槽内圧力は閉塞に関与
しないことがわかつた。従つてこの程度の減圧が
安定操作を確保する上で好ましい。

前記の式について説明を補足すれば、一般にス
ラリー媒体の組成（ α 、 $1-\alpha$ ）は処理の対象に
よつて与えられた条件であるから、加熱管のスラ
リー入口付近における温度をある値に設定すれば、
それらから算出される臨界濃度に達しない濃度の
スラリーを加熱管に送給すればよいことになる。
また、ある媒体組成およびスラリー濃度をもつた
スラリーを処理すべきときには、前記の式が成立

する温度を超える加熱管スラリー入口温度を採用すればよいことになる。

本発明に従えば、テレフタル酸の乾燥を、従来の回転乾燥機の使用に伴う諸問題を回避して有利に実施できる。高いスラリー濃度のものを処理できるから、乾燥は極めて効率が高く所要エネルギーは少なくて済む。前記の式が定める条件をみたしている限り加熱管の閉塞は起らず、安定した操業状態を維持できる。

実施例 1

図面に示す構成の装置を用いてテレフタル酸スラリーの乾燥を行なつた。分離槽の上面にガラス製ののぞき窓を設け、加熱管の開口部からのテレフタル酸粉末の噴出状況を確認できるようにした。閉塞が起ると粉末の噴出が止まるので、直ちに知ることができる。

スラリー濃度 80 重量% で媒体がすべて酢酸であるスラリーを、ホッパー 14 から底部の弁を通して加熱管に送給した。分離槽内の圧力を減圧して 120 mm Hg とする吸引により、スラリーの送

給は円滑に行えた。加熱管のスラリー入口付近の温度を温水により 80℃ に保つた。

以上の条件で閉塞なく運転を継続できた。30 分後に分離槽底部に蓄積したテレフタル酸粉末をとり出した。これを電気炉に入れて窒素雰囲気下で 130℃ に 2 時間加熱した後、減量を測定することによつて残液量を求めたところ、650 ppm であつた。

比較例 1

スラリー中のテレフタル酸含有量を 90 重量% としたほかは実施例 1 と同じ条件で乾燥を行なつた。運転開始後約 2 分で閉塞が起つた。ホッパー内をガス圧で 5 kg/cm² abs. に加圧してみたが、閉塞は解消しなかつた。

ホッパー内を当初から圧力 5 kg/cm² abs. に加圧して運転をはじめた場合も、2~3 分後には閉塞がはじまつた。

いずれの場合も加熱管をとり外して内部を点検したところ、管内全体をテレフタル酸の湿潤状態のものと粉末状態のものとが混つた形で詰めてい

た。

実施例 2~10

テレフタル酸スラリーの濃度、媒体組成、加熱管温度を種々変化させ、ただしいずれも前記の式により定められる条件をみたすようにし、また分離槽内の減圧の程度も変えて、同じ装置で乾燥操作をくり返した。いずれも長時間にわたつて運転を継続でき、高度に乾燥したテレフタル酸粉末が得られた。

比較例 2~7

やはり同じ装置を用い、スラリーの濃度、媒体の組成および加熱管温度を変化させ、ただしいずれも前記の式により定められる条件からは外れる点をえらんで実験した。短時間で閉塞が起り、回復は不可能であつた。

上記各例の条件および結果をまとめて表 1 および表 2 に示す。

4 図面の簡単な説明

図面は、本発明方法の実施に用いる装置の概要を説明するフローチャートである。

- 1 … スラリータンク、 3 … 加熱管、
- 4 … 加熱管スラリー入口、
- 7 … 分離槽、 8 … コンデンサー、
- 13 … 真空ライン、 14 … スラリーホッパー。

特許出願人 日揮株式会社
代理人 弁理士 須賀 総夫

表 1

	スラリー媒体	スラリー濃度 (重量%)	加熱管 温度 (°C)	分離槽内 圧力 (mmHg)	運転継続	残液率 (ppm)
実 施 例	1 $\alpha = 0$ (酢酸)	8.0	8.0	120	可	650
	2 "	9.2	200	300	可	710
	3 "	9.5	250	300	可	750
	4 $\alpha = 1.0$ (水)	7.5	120	300	可	350
	5 "	8.5	200	300	可	420
	6 "	8.8	280	300	可	480
	7 $\alpha = 0.767$ (酢酸/水 = 1/3.3)	8.5	120	300	可	470
	8 "	8.8	200	300	可	460
	9 $\alpha = 0$	9.0	200	600	可	720
	10 $\alpha = 1.0$	8.5	200	600	可	650
	11 $\alpha = 0$	3.3	158	300	可	560

表 2

	スラリー媒体	スラリー濃度 (重量%)	加熱管 温度 (°C)	分離槽内 圧力 (mmHg)	運転継続
比 較 例	1 $\alpha = 0$ (酢酸)	9.0	8.0	120	不可 (2分後閉塞)
	2 "	9.5	200	300	不可 (3分後閉塞)
	3 $\alpha = 1.0$ (水)	8.5	120	300	不可
	4 "	8.8	200	300	不可
	5 "	9.5	280	300	不可 (5~6分後閉塞)
	6 $\alpha = 0.767$ (酢酸/水 = 1/3.3)	9.0	120	300	不可
	7 "	9.4	200	300	不可

1. 事件の表示

昭和 53 年 特 許 願 第 68260 号

2. 発明の名称

テレフタル酸の乾燥方法

3. 補正をする者

事件との関係	特許出願人
--------	-------

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名(名称) 日揮株式会社 (ほか1名)

4. 代理人

住 所 〒160 東京都新宿区新宿 1 丁目 15 番 6 号
オリエント新宿 202 号 電話 (341) 0673 番

氏 名 (7016) 弁理士 須 賀 総 夫

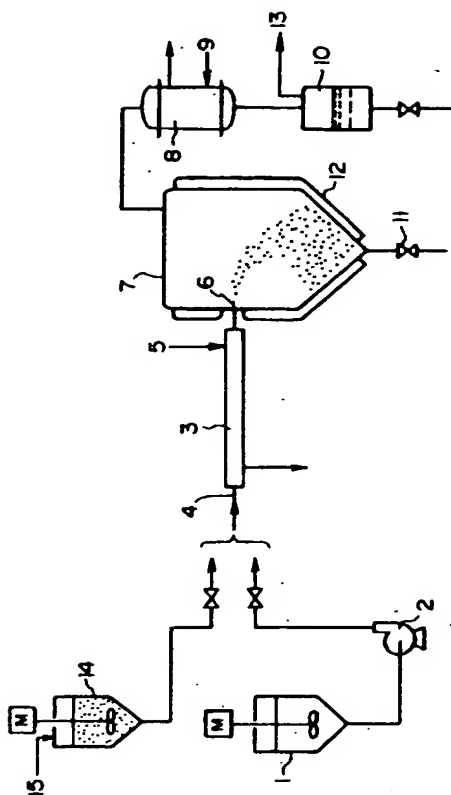
5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日

6. ~~補正により増加する発明の数~~

7. 補正の対象

明細書および図面

8. 補正の内容



- 上にプロットし、番号を添えて示す。」
- ）同第16頁第2行の“図面は、”を「第1図は」と改めるとともに、第7行の次に、下記の文を追加する。
- 「第2図は、本発明により与えられる臨界スラリー濃度の温度に対する関係を示すグラフである。」
- ）願書に添付して提出した図面を第1図とする。
- 今回、別紙図面を追加提出し、これを第2図とする。

特許請求の範囲

- (1) テレフタル酸ならびに酢酸および(または)水から成るスラリーから酢酸および(または)水を除いて乾燥したテレフタル酸を得る方法であつて、比較的大容量の分離槽に開口する比較的小径の管状加熱管に前記スラリーを送給し、加熱管内においてスラリーを固体と気体との混合物に変え、この混合物を前記分離槽内に放出して固体と気体とを分離することによつて酢酸および(または)水を除いてテレフタル酸を乾燥した粉末状で得ることから成り、そのスラリー中のテレフタル酸含有量が次式で決定される値未満となる操作条件を用いることを特徴とする方法。

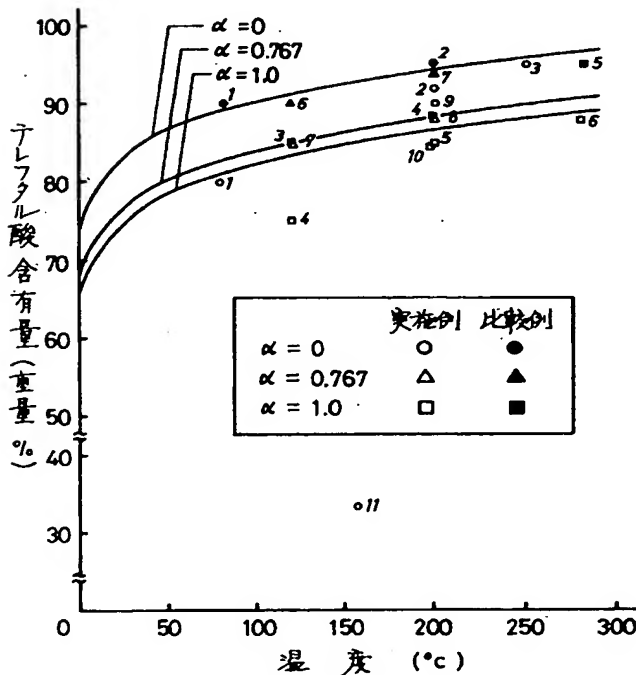
$$C = (2.5\theta^{0.4} + 66)\alpha + (8.2\theta^{0.35} + 74)(1-\alpha)$$

(式中の符号はそれぞれ下記の意義を有する。)

C: スラリー中のテレフタル酸含有量(重量%)

θ : 加熱管のスラリー入口付近における温度(°C)

図 2



手続補正書 (自発)

昭和 54 年 1 月 20 日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示
昭和 53 年 特 許 願 第 68260 号
2. 発明の名称
テレフタル酸の乾燥方法
3. 補正をする者
事件との関係 特 許 出 願 人
住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名(名称) 日揮株式会社 (ほか1名)
4. 代 理 人
住 所 〒160 東京都新宿区新宿1丁目15番6号
オリエント新宿202号 電話(341)0673番
氏 名 (7016) 弁護士 須 賀 総 夫
5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象 明細書
8. 補正の内容
特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

特許請求の範囲

(1) テレフタル酸ならびに酢酸および（または）水から成るスラリーから酢酸および（または）水を除いて乾燥したテレフタル酸を得る方法であつて、比較的大容量の分離槽に開口する比較的小径の管状加熱管に前記スラリーを送給し、加熱管内においてスラリーを固体と気体との混合物に変え、この混合物を前記分離槽内に放出して固体と気体とを分離することによつて酢酸および（または）水を除いてテレフタル酸を乾燥した粉末状で得ることから成り、その際スラリー中のテレフタル酸含有量が次式で決定される値未満となる操作条件を用いることを特徴とする方法。

$$C = (2.5\theta^{0.4} + 66)\alpha + (3.2\theta^{0.35} + 74)(1 - \alpha)$$

〔式中の符号はそれぞれ下記の意義を有する。〕

C：スラリー中のテレフタル酸含有量（重量％）

θ ：加熱管のスラリー入口付近における温度

α ：スラリーの媒体中の水分率（モル）

$1 - \alpha$ ：スラリーの媒体中の酢酸分率（モル）

(2) 分離槽内を常圧より低い圧力で操作する特許請求の範囲第(1)項のテレフタル酸の乾燥方法。